

<p>96-397241/40 KAO CORP 95.01.11 95JP-002339 (96.07.30) C07F 9009 Prepn of phosphate(s) with good foaming and stability - by reacting organic hydroxyl cpd with phosphorylating agent C96-125051</p>	<p>E11 KAOS95.01.11 *JP 08193089-A</p>	<p>Prepn. of phosphates comprises reacting an organic hydroxyl cpd. with one or more phosphorylating agents selected from P2O5, phosphoric acid and polyphosphoric acid, adding water to the reaction mixt., and hydrolysing pyrophosphate bonds so as to contain pyrophosphate bond-contg. cpds. of 0.05-5 mol.% based on total P-contg. cpds. Pref. hydrolysis is conducted at 60-100 deg.C. The organic hydroxyl cpd. is branched chain alcohols.</p> <p>ADVANTAGE Industrial process for preparing phosphates having good foaming and stability and a high quality.</p> <p>In an example, a mixt. of 85% phosphoric acid (23.5g; P2O5: 14.5g, 0.102 mol, H2O: 9.0g, 0.5 mol) and 98.5 wt.% P2O5 (33.3g 0.234 mol) was stirred at 50 deg.C for 0.5 hr., added with Neodol (mfd. by Shell Co., undecanol having a branched chain of 16 wt.%, Mw: 172.9)</p>	<p>E(5-C9C) (172.9g, 1.00 mol), reacted at 50 deg.C for 3 hrs. gradually added with 98.5 wt.% P2O5 (24.0g, 0.167 mol) at 50 deg.C over 2 hrs., and reacted at 90 deg.C for 8 hrs. The mixt. was added to ion-exchanged water (5.0g per 100g of the mixt.) and hydrolysed at 90 deg.C for 3 hrs. The resulting mixt. was steam distilled using a forced thin film to give a compsn. comprising monoundecyl phosphate (78.8 wt.%), diundecyl phosphate (14.1 wt.%), orthophosphoric acid (6.9 wt.%), unreacted alcohol (0.20 wt.%) and pyrophosphate bond-contg. cpds. (0.08 mol.% based on P-contg. cpds.) except water content. (7pp0085DwgNo.0/0)</p>
--	--	---	---

JP 08193089-A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-193089

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl.*

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 07 F 9/09

Z 9450-411

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-2539	(71) 出願人 000000918 花王株式会社
(22) 出願日 平成7年(1995)1月11日	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
	(72) 発明者 松永 明 和歌山県和歌山市西浜1450 花王水軒社宅
	(72) 発明者 藤生 明 和歌山県和歌山市出口中ノ丁10
	(72) 発明者 山田 博之 和歌山県海南市多田1046-2
	(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

(54) 【発明の名称】 リン酸エステル製造法

(57) 【要約】

【目的】 産立ちが良く、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルの工業的製造法の提供。

【構成】 五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれる1種または2種以上のリン酸化物と、有機ヒドロキシ化合物とを反応させてリン酸エステルを製造する方法において、上記リン酸化物と有機ヒドロキシ化合物を反応させて得られる反応生成体に水を加えて、リン含有化合物全量に対するヒロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05〜5モル%となるように系内に存在するヒロリン酸結合を加水分解する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれる1種または2種以上のリン酸化剤と、有機ヒドロキシ化合物とを反応させてリン酸エステルを製造する方法において、上記リン酸化剤と有機ヒドロキシ化合物を反応させて得られる反応生成物に水を加えて、リン含有化合物全量に対するヒロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05〜5モル%となるように系内に存在するヒロリン酸結合を加水分解することを特徴とするリン酸エステルの製造法。

【請求項2】 60〜100℃の温度で加水分解する請求項1記載のリン酸エステルの製造法。

【請求項3】 有機ヒドロキシ化合物が分枝アルコールである請求項1または2記載のリン酸エステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリン酸エステルの製造法に関する。さらに詳しくは、溶出しが良く、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 有機ヒドロキシ化合物のリン酸エステルは洗浄剤、殺菌剤、阻凝剤、乳化剤、防錆剤、液状イオン交換膜、または医薬品等として幅広い分野で利用されている。従来、リン酸エステルを工業的に製造する方法としては、有機ヒドロキシ化合物に五酸化リンを反応させる方法があるが、この方法によるとその生成物は下記(A)で表されるリン酸モノエステルと、下記(B)で表されるリン酸ジエステルの等モル混合物（以下この混合物をセスキホスフェートと称する）である。

【0003】

【化1】



【0004】（式中、両有機ヒドロキシ化合物残基を示す）

しかしながら、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルとは性質において大きな差異を有する。例えば、長鎖アルキルアルコール（例えば、ラウリルアルコール）のリン酸モノエステルのアルカリ金属塩およびアルカノールアミドは水溶性で起泡力、洗浄力が良好で、毒性が低く、皮膚刺激が少ないので洗剤剤として使われているのに対し、リン酸ジエステルのアルカリ金属塩およびアルカノールアミドは水にほとんど溶解せず、起泡力はほとんどなく、むしろ抑泡性を示す。従ってリン酸ジエス

ルの含有量が大い上記セスキホスフェートでは高起泡性洗剤としては使用できない。

【0005】そこで、リン酸モノエステル含量の高いリン酸ジエステルを工業的に安全かつ容易に製造することが強く要望されており、次にあげるようないくつかの方法が報告されている。

① 有機ヒドロキシ化合物とオキシ塩化リンとを反応させて得られるモノホスホロクロリドを加水分解して得る方法（K. SASSER: Methoden der Organischen Chemie, 第12/2巻、163〜164頁、及び特開第30-64276号）。

② 有機ヒドロキシ化合物にあらかじめ五酸化リン1モルに対し、0.5〜3モルの水を添加し、次いで五酸化リンを反応させて得る方法（特公第41-14416号）。

③ 有機ヒドロキシ化合物にオルトリン酸及び五酸化リンを反応させて得る方法（特公第42-6730号）。

④ 有機ヒドロキシ化合物と縮合リン酸（ポリリン酸）を反応させて得る方法（A.K.Nelson: Inorg. Chem., 2, 775(1963)、またはF.B.Clark: J. Amer. Chem. Soc., 88, 4401(1966) 及び特公第43-26492号）。

⑤ 有機ヒドロキシ化合物と縮合リン酸（ポリリン酸）を反応させた後、過剰リン酸を回収し循環再利用する方法（特開第61-17594号）。

⑥ 有機ヒドロキシ化合物を五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなるリン酸化剤とリン酸が過剰の状態である第一段目のリン酸化反応を行い、次いで化学量論量になるように有機ヒドロキシ化合物を加えて第二段目の反応を行って得る方法（特公第57-61338号）。

⑦ 水の存在下において有機ヒドロキシ化合物と五酸化リンとを反応させる際に水蒸気を吹き込みながらリン酸化反応を行って得る方法（特公第55-66958号）。

⑧ ポリリン酸と有機ヒドロキシ化合物とを反応させ、次いで化学量論量になるように五酸化リンを加える方法（特開第6-224939号）。

⑨ 有機ヒドロキシ化合物を、五酸化リンと水、リン酸およびポリリン酸から選ばれる1種または2種以上のものと混合したリン酸化剤と反応させる方法（特開第6-306364号）。

【0006】これらの方法の中で、①、②、③、④および⑤の方法については次のような欠点を有する。即ち、②の方法では1モルのリン酸モノエステルを得るのに3モルの塩化水素が発生し、この処理および作業環境等問題があり、また、塩化水素によりアルキルクロライドを生成しリン酸モノエステルの収率を上げるのが困難である。⑥及び⑦の方法では、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルの比率のみをれば、水またはオルトリン酸を多くすればリン酸モノエステルの割合が多くなるが、その反面リン酸の反応率が低くなり、オルトリン酸の生成量が増大する。このオルトリン酸の製品への混入は使用用途によっては好ましくない影響を与え、その利

用分野が制限されるとともに生成物の製品価値を低下させる。例えば、長鎖アルキルアルコールのリン酸モノエステルモノナトリウム塩をペースト状の洗浄剤として使用する場合、オルトリン酸が多量に存在すればリン酸ジナトリウムが所出し使用上好ましくない。

【0007】④の方法では、リン酸モノエステルを選択的に得ることができるが、反応により副生するオルトリン酸の生成量はポリリン酸の平均結合数の逆数に比例して減少するため、製品のオルトリン酸の純度は下げられる。前記と同様な問題が生じる（無機モノリン酸の生成量を少なくするには、結合度の非常に高いポリリン酸を使用しなければならないが、高結合度のポリリン酸を工業的に製造するには、製造法の材質等の制約から極めて困難である）。⑤の方法ではリン酸モノエステルとリン酸ジエステルとの比率は水蒸気を取り込むことによりリン酸モノエステルの割合は大きくなるが、その原因としてリン酸二酸が多く入り、②、③、④の方法と同様な問題が生じる。

【0008】従って、工業的製造法としては⑤、⑥、⑦および⑧の方法が好ましい。しかしながら、このような五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれる1種または2種以上のリン酸化剤を用いて有機ビドロキシ化合物をリン酸化して得られるリン酸エステル中には、例えば、五酸化リンあるいはポリリン酸エステル等のポリリン酸結合を有する下記式(C)

【0009】
【化2】



【10010】〔式中、 H_2A 水素原子または有機塩ドロキシ化合物残基を示す。〕で表される化合物が反応して、得られたリン酸エステル塩の塩をペースト状の洗淨剤として使用する。得られた化合物を固くしてその商品価を低下させることのない欠点を有している。また、剛性したポリトリブレンを抽出する際、反応が終了するまでに抽出操作を行うと分解速度が速くなり、しかも分解も速くなることのない欠点を有している。この解決方法として、リン酸トリアンhid、反応生成物に水を加えて50°〜100°Cにて加水分解して完全にポリリン酸結合を分解する方法も提案されている（特公平3-33160号）。

【0011】しかし、有機ヒドロキシ化合物として分岐アルコールを用い、この分岐アルコールをリン酸化してリン酸エステルを製造する場合、該成核体に水を加えて完全に加水分解するには、相当厳しい条件で行わなければならない。このような厳しい条件下ではリン酸エステ

ル自体の分解も起こり、例えば、ダイアドール33SL(三
菱化成工業(株)製商品名、 $C_{18}H_{33}OH$: $C_{16}H_{33}OH$: $C_{14}H_{29}OH$
= 47:31:22(重量比)の混合アルコール、分枝率
(全アルコール重量中の分枝アルコールの重量%,以下
同じ)50%)を用いたリン酸エステルの場合、泡立ちの
低下および保存安定性が悪くなり、完全にピロリン酸結
晶を加水分解すると、品質の低下が起こる。

【0012】従って、本発明の目的は、泡立ちが良く、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルの工業的製造法を提供することにある。

{0013}

【課題を解決するための手段】かかる現状において、本発明者は、リン酸エステルの上記実用化途について鋭意研究を行った結果、有価ヒドロキシ化合物をリン酸エステルによりリン酸化した後、反応生成物体に対して、ピロリン酸結合を有する化合物が一定割合で残存するように加水分解条件を制御すれば、従立ちが良く、しかも安定性の優れた高品質なリン酸エステルが得られることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、五酸化

リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれる1種または2種以上のリン酸化合物、と有機ヒドロキシ化合物とを反応させてリン酸エステルを製造する方法において、上記リン酸と有機ヒドロキシ化合物を反応させて得られる反応生成物に水を加えて、リン酸化合物全般に対するピロリン酸結合を含有する化合物の含有量が、0.05〜5モル%となるように系内に存在するピロリン酸結合を加分解することを特徴とするリン酸エステルの製造法を提供するものである。

(0014) 本発明においては、リン酸エステル中のリン酸基を有する化合物の環は、例えば、「P-P-N-M」により容易に分解でき(仙住、特開 2002-419, 2002-538 頁, 1999年)、タカカワの通り、よりオルト体とヒドロ体の温度がで、さらに、定量的に測定できる。ヒドロリン酸結合を有する化合物は、上述の(0014)および(0015)の方法で得られたリン酸エステルにも存在し、製造条件によってはこの方法で得られたリン酸エステル中にも存在するものもあり、これらのリン酸エステルをべントリットの液剤調剤として使用する場合にはこの水相分散剤が必要となってくる。また、上記の方法で得られた反応生成物から、オレフィン環を離れるために溶媒抽出が必要となる。この場合にオレフィン環が存在するものと否を区別するものもあり、この加水分解操作が必要となる。

【0015】従来、この加水分解操作により、ピロリン酸結合を完全に加水分解するような条件を選択することが常套手段と考えられてきたが、詳細に検討したところ、有機ヒドロキシ化合物の種類によっては、特に有機ヒドロキシ化合物として分岐アルコールを用いた場合、上記の①の方法でリン酸化し、該反応成績品に水を加えて加水分解するより、完全にリン酸化した材料に水を

れる条件を選べば、リン酸エステル自身も分解を受け、性、安定性の品質が低下することがわかった。すなわち、特定の有機ヒドロキシ化合物を用いてリン酸エステルを製造する場合、加水分解条件としては、リン含有化合物全量に対してヒロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05〜5モル%となるような条件を選択することが重要であることがわかったのである。ヒロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05モル%未満であると重合の低下および保存安定性が悪くなり、リン酸エステルの品質が低下する。また5モル%を超えると、得られたリン酸エステルの塩をペースト状の洗浄剤として使用する場合、得られたペーストを固くしてその商品価値を低下させたり、オルトリン酸を除去するための溶媒抽出の操作性が悪くなる。

【0016】本発明において、加水分解操作は、上記のようなリン酸化剤で有機ヒドロキシ化合物をリン酸化した後、系内に存在するヒロリン酸結合を有する化合物と等モル以上の水を加えて加水分解すればよいが、加水分解を速やかに行うためには過剰の水を加えるのが好ましい。例えば、五酸化リンを主たるリン酸化剤として用いて有機ヒドロキシ化合物をリン酸化する場合は（例えば、上記④、⑤、⑥の方法）には、使用反応混合物に対して1〜15重量%、好ましくは3〜10重量%の水を加えて加水分解を行う。また、ポリリン酸をリン酸化剤として有機ヒドロキシ化合物をリン酸化する場合は（例えば、上記④、⑤の方法）には、未反応の過剰分のリン酸を水溶液としたときに、オルトリン酸濃度が60〜95重量%になるように水を加えるのが好ましい。本発明における加水分解の速度は60〜100℃で行うのがよく、また、加水分解速度を速やかにけい、かつ、リン酸エステルの分解を避けるためには70〜90℃で行うのが好ましい。

【0017】上記のように加水分解して得られたリン酸エステルは、そのまま用いてもよいが、使用用途によっては、更に以下の後処理を加えることが好ましい。すなわち、家庭用品用途に用いるリン酸エステルは、比較的匂いのよいものが要求されるが、アルキル鎖長によっては強いリン酸エステル臭成分をさらに脱臭することが好ましい。脱臭方法は水蒸気蒸馏、抽出および品析等いずれの方法でもよく、例えば、上記⑥の方法にてリン酸エステルをとり、これに水を加えて加水分解したものをさらに薄層による水蒸気蒸馏にて脱臭した場合、ニオキ成分とともに加水分解で加えた過剰の水も除去される。また、上記の方法で得られたリン酸エステルに水を加えて加水分解した後、過剰のリン酸を除去するために、塩化アルコールを加えて抽出を行うが、加水分解で加えた水は向うまじえなく、リン酸の除去が可能である。

【0018】本発明において、有機ヒドロキシ化合物としては炭素数6〜30、好ましくは8〜20の直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和の脂肪族アルコール、あるいは

キル基の炭素数6〜20のアルキレンオキサイド（炭素数2〜4）付加物（付加モル数1から100等が挙げられるが、分枝アルコール、とりわけ分枝率が0.5重量%以上の分枝アルコールを用いた場合に特に有効である。

【0019】具体的な有機ヒドロキシ化合物としては、例えば、オクタノール、ノニアルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、2-エチルヘキサノール、イソオクタノール、イソノノール、イソデカノール、イソトリデカノール等のアルコールが挙げられ、さらに合成アルコールとして、オキソコール（日産化学工業（株）製商品名）、ダイナール（三菱化成工業（株）製商品名）、フパノール（三菱化成（株）製商品名）、リネオール（昭和シェル化学（株）製商品名）、ネオドール（Shell 製商品名）、ライアル（Eni Chem. 製商品名）等が挙げられ、これらの有機ヒドロキシ化合物の単独または混合物を使用することができる。

【0020】

【発明の効果】本発明の方法によると、リン酸エステルの品質を低下させることなく、その使用用途によっては好ましくならざる影響を与えるヒロリン酸結合を有する化合物を低減でき、重合性がよく、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルを製造することができる。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0022】実施例1

1000mlの反応容器に85%リン酸23.5g（P₂O₅=34.5g（0.102モル）、水=9.0g（0.5モル））と五酸化リン（有効分38.5wt%）33.3g（0.234モル）を加え、90℃で0.5時間攪拌した。次いでネオドール1（シェル製商品名、分枝率16重量%のウンデカノール、M_n=172.93、72.9g（1.00モル））を加え、90℃で3時間反応させた。この反応液に五酸化リン（有効分38.5wt%）24.0g（0.167モル）を90℃にて徐々に2時間で添加し、さらに90℃で8時間反応させた。このときの反応混合物中には、ヒロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して13.0%存在していた。その後、この反応混合物100gに対して5.0gの割合でイソオクタノールを加え、90℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノウンデシルリン酸7.9重量%、ジウンデシルリン酸13.6重量%、オルリン酸6.6重量%、未反応アルコール3.9重量%であった。また、この反応混合物中には、ヒロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.10モル%存在していた。更にこの反応物を強制薄層による水蒸気蒸馏装置を用いて脱臭を行った。得られた純

造の水分を除いた組成は、モノウンデシルリン酸78.8重量%、ジウンデシルリン酸14.1重量%、オルトリン酸6.1重量%、未反応アルコール0.2重量%であった。ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.08モル%存在していた。

【0023】尚、生成物の組成分析は、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルおよびオルトリン酸については、ジエチルエーテル抽出により水層にオルトリン酸、エーテル層にリン酸モノエステルおよびジエステルを分離し、各層を電位滴定することにより求めた。また、未反応アルコールについては、石油エーテルで抽出する方法を行った。ピロリン酸結合を有する化合物の分析は³¹P-NMRにより測定した。

【0024】実施例2

1000mlの反応容器に75%リン酸19.7g ($P_2O_5=10.7$ g (0.075モル)、水=9.0g (0.5モル))と五酸化リン(有効分98.5wt%) 37.2g (0.258モル)を加え、60℃で0.5時間攪拌した。次いでダイアドール11SL(三酸化二窒素(体)製品名、 $C_{14}H_{27}OH$ 、 $C_{14}H_{27}OH$ 、 $C_{14}H_{27}OH$ = 47:31:22(重量比)の混合アルコール、分率率50%、 $MW=190.7$) 190.7g (1.00モル)を加えた後、60℃で2時間反応させた。この反応液に五酸化リン(有効分98.5wt%) 24.0g (0.167モル)を60℃で徐々に2時間加え、さらに80℃で10時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して14.0モル%存在していた。その後、この反応混合物 100gに対して10.0gの割合でイオン交換水を加え、90℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸75.8重量%、ジアルキルリン酸14.0重量%、オルトリン酸6.1重量%、未反応アルコール4.1重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.12モル%存在していた。更にこの反応物を強制蒸留による水蒸気蒸留装置を用いて脱臭を行った。得られた残渣の水分を除いた組成は、モノアルキルリン酸79.1重量%、ジアルキルリン酸14.4重量%、オルトリン酸6.1重量%、未反応アルコール0.25重量%であった。ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.10モル%存在していた。

【0025】比較例1

反応容器に実施例2で得られたリン酸化反応終了物(リン含有化合物全量に対してピロリン酸結合を有する化合物は14.0モル%含有)100gに対して、20gの割合でイオン交換水を加え、105℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸72.2重量%、ジアルキルリン酸13.1重量%、オルトリン酸7.9重量%、未反応アルコール6.8重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全

量に対して0.02モル%と非常に低減していたが、リン酸エステルの収率は実施例2に対して95%に低下した。

【0026】実施例3

1000mlの反応容器にダイアドール11SL(実施例2と同じもの) 190.7g (1.00モル)および11.6%ポリリン酸5.63g ($P_2O_5=47.3$ g (0.333モル)、水=9.0g (0.5モル))を加えた後、60℃で2時間反応させた。この反応液に五酸化リン(有効分98.5wt%) 24.0g (0.167モル)を徐々に加え、さらに80℃で10時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して15.1モル%存在していた。その後、この反応混合物 100gに対して10.0gの割合でイオン交換水を加え、90℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸75.8重量%、ジアルキルリン酸14.0重量%、オルトリン酸6.0重量%、未反応アルコール4.2重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.15モル%存在していた。更にこの反応物を強制蒸留による水蒸気蒸留装置を用いて脱臭を行った。得られた残渣の水分を除いた組成は、モノアルキルリン酸79.1重量%、ジアルキルリン酸14.4重量%、オルトリン酸6.3重量%、未反応アルコール0.25重量%であった。ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.12モル%存在していた。

【0027】実施例4

1000mlの反応容器にステアリアルアルコール($MW=272.5$) 272.5g (1.0モル)および88%リン酸23.5g ($P_2O_5=14.5$ g (0.102モル)、水=9.0g (0.5モル))を加え、80℃で0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン(有効分98.5wt%) 37.2g (0.258モル)を徐々に加え、90℃で10時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して32.1モル%存在していた。その後、この反応混合物 100gに対して5.0gの割合でイオン交換水を加え、90℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノステアリアルリン酸73.0重量%、ジステアリアルリン酸18.2重量%、オルトリン酸4.6重量%、未反応アルコール4.2重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.06モル%存在していた。

【0028】実施例5

2000mlの反応容器にダイアドール11SL(実施例2と同じもの) 190.7g (1.00モル)、ノルマルヘキサン190.7gおよび106%ポリリン酸54.7g ($P_2O_5=425.8$ g (3.00モル)、水=328.9g (17.6モル))を加えた後、70℃で12時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して16.2モル%存在していた。その後、この反応混合物

100gに対して15.0gの割合でイオン交換水を加え、70℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.72モル%存在していた。この反応混合物 100gに対して、ノルマルヘキサン 35g、エタノール15gおよび水30gを加えて、50℃に加熱して、十分に攪拌混合した。30分の混合の後、50℃に保ちながら静置したところ、速やかに透明なノルマルヘキサン層（上層）と透明な水層（下層）に分離した。このとき上層中の水分およびノルマルヘキサンを除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸 90.7重量%、ジアルキルリン酸 4.8重量%、オルトリン酸 2.5重量%、未反応アルコール 2.0重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.65モル%存在していた。

【0029】比較例2

実施例5で得られたリン酸エステル化物（リン含有化合物全量に対してピロリン酸結合を有する化合物を16.2モル%含有）、実施例5と同様にノルマルヘキサン、エタノールおよび水を加えて50℃に保ちながら30分間攪拌した後に静置した。30分間経過後も、上層および下層ともに分離し、中間層も存在していた。この上層およびピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して12.9モル%存在しており、この状態で組成分析できないために、上層 100gに対して水を15.0g添加して70℃で3時間ピロリン酸結合を加水分解した。このとき上層中の水分およびノルマルヘキサンを除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸 86.2重量%、ジアルキルリン酸

酸 4.5重量%、オルトリン酸 7.9重量%、未反応アルコール 1.4重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.11モル%存在していた。

【0030】比較例3

実施例5で得られたリン酸エステル化物（リン含有化合物全量に対してピロリン酸結合を有する化合物を16.2モル%含有）100gに対して30.0gの割合でイオン交換水を加え、耐圧容器中で90℃で4時間加水分解を行った。このようにして得られた反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.02モル%と非常に低減していた。この反応混合物 100gに対して、ノルマルヘキサン35g、エタノール15gおよび水30gを加えて、50℃に加熱して、十分に攪拌混合した。30分の混合の後、50℃に保ちながら静置したところ、速やかに透明なノルマルヘキサン層（上層）と透明な水層（下層）に分離した。このとき上層中の水分およびノルマルヘキサンを除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸 90.7重量%、ジアルキルリン酸 4.8重量%、オルトリン酸 2.5重量%、未反応アルコール 5.5重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.02モル%存在していた。

【0031】実施例1～5および比較例1～3の結果をまとめて表1に示す。

【0032】

【表1】

	有機ヒドロキシ化合物の種類	リン酸モノエステル組成 ¹⁾ (重量%)	オルトリン酸 ²⁾ (重量%)	反応率 ³⁾ (%)
実施例1	ネオドール1	84.6	7.37	94.1
実施例2	ダイアドール115L	84.6	6.70	94.2
比較例1	ダイアドール115L	84.6	8.28	90.1
実施例3	ダイアドール115L	84.4	6.68	94.0
実施例4	ステアリアルアルコール	80.0	5.04	94.9
実施例5	ダイアドール415L	95.0	2.62	97.3
比較例2	ダイアドール415L	95.0	8.71	97.4
比較例3	ダイアドール415L	95.0	2.72	92.0

【0033】注）

1)：加水分解後の反応物のリン酸モノエステル組成で、

下記式で表される値である。

※【0034】

【数1】

$$\frac{\text{リン酸モノエステル含量}}{\text{リン酸モノエステル含量} + \text{リン酸ジエステル含量}} \times 100$$

【0035】2)：加水分解後の反応物のオルトリン酸量

で、下記式で表される値である。

【0036】

50 【数2】

(7)

特開平8-103089

11

オルトリン酸含量

12

$\frac{\text{リン酸モノエステル含量} + \text{リン酸ジエステル含量}}{\text{リン酸モノエステル含量} + \text{リン酸ジエステル含量}} \times 100$